

ELECTROLESS COPPER PLATING BATH

Patent number: JP3287779
Publication date: 1991-12-18
Inventor: MIURA FUSAYOSHI; SUZUKI KENICHI
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV
Classification:
- **international:** C23C18/40; C23C18/31; (IPC1-7): C23C18/40
- **european:**
Application number: JP19900089574 19900404
Priority number(s): JP19900089574 19900404

[Report a data error here](#)

Abstract of JP3287779

PURPOSE: To obtain the electroless copper plating bath with the pH close to the neutral, excellent in stability and capable of forming a highly adhesive film even on a material low in alkali resistance by forming the bath from a copper compd. for supplying a copper complex ion, a reducing agent and a copper ion complexing agent consisting of polyethyleneimine. **CONSTITUTION:** An electroless copper plating bath consists of an copper oxide (e.g. CuSO₄.5H₂O), a reducing agent such as hydrazine and a complexing agent consisting of polyethyleneimine and is kept at pH4-10. The polyethyleneimine having several hundred to several hundred thousand mol.wt. is used, and especially the polyethyleneimine having <=70,000 mol.wt. has a low viscosity and high solubility in water and is preferably used. The requisite concn. of polyethyleneimine is controlled to <=4 times the number of mols of a Cu<2+> complex ion.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-287779

⑬ Int. Cl.³
 C 23 C 18/40

識別記号 庁内整理番号
 6919-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)12月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 無電解銅めっき浴

⑯ 特 願 平2-89574
 ⑰ 出 願 平2(1990)4月4日

⑮ 発明者 三浦 房美 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑮ 発明者 鈴木 憲一 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑯ 出願人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

明細書

1. 発明の名称

無電解銅めっき浴

2. 特許請求の範囲

(1) 銅-錯イオンを供給する銅化合物と還元剤と銅イオンの錯形成剤とからなる無電解銅めっき浴において、銅イオンの錯形成剤としてのポリエレンジアミン4酢酸を、還元剤としてHCHO(ホルムアルデヒド)を用いるアルカリ浴(pH12.5前後)が一般に用いられている。しかしながら、この従来浴は高アルカリ浴であるため、Al、Zn系等の耐アルカリ性の低い金属材料や、ポリイミド、ポジ形フォトレジスト等の耐アルカリ性の低い樹脂材料上への直接めっきが困難とされていた。また、pHが中性点近傍のpH域では、EDTA-Cu²⁺錯体が安定しすぎてめっき速度が極端に小さくなり、また該EDTAの価格が高くコスト高となるなどの問題を有していた。

これら高アルカリ浴の欠点を解決する方法として、還元剤にジメチルアミンボラン(DMAB)等のアミンボラン系の化合物を用いることによりアルカリに敏感な基板の無電解めっきを可能にした「無電解銅めっき浴」(特開平1-242781号公報)が提案されている。しかしながら、この浴は、還元力の大きなジメチルアミンボランを含むため非常に不安定な浴であり、錯化剤として

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、無電解銅めっき浴に関し、さらに詳しくは、弱酸～弱アルカリ性の中性点近傍のpH域でめっき可能な無電解銅めっき浴に関するものである。

(従来技術およびその問題点)

従来より、無電解銅めっき浴として、錯化剤に

EDTAとアルカノールアミンを微妙な混合割合で含まないとめっき浴が分解し易いため実用に供することが難しく、また該浴で用いられているアミンボラン系の還元剤は著しく高価であるという問題があった。さらに、該浴でのめっき処理により得られる皮膜は、硼素(B)を含むため、硬い、脆い、電気抵抗が大きいなどの問題があった。

また、EDTA以外の他の錯化剤を用いて中性点近傍のpH域でCu²⁺-錯体を還元できる還元剤と組み合わせてめっきを行うことも考えられるが、種々の無電解めっき(Ni、Co、Ag等)で用いられる一般的な錯化剤(アンモニア、クエン酸、酒石酸、マロン酸、リンゴ酸等のオキシカルボン酸、クアドール、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン)では、Cu²⁺-錯体が不安定すぎて中性点近傍のpH域でめっきを行うことが困難であるという問題があった。

そこで、本発明者らは、上述の如き従来技術の問題点を解決すべく観察研究し、各種の系統的実験を重ねた結果、本発明を成すに至ったものであ

銅-錯イオンを含む溶液に還元剤を添加しただけで直ぐに浴が分解してしまう。これより、中性点近傍のpH域における無電解銅めっき浴を実現するためには、適度の銅-錯イオン安定性を示す錯化剤を還元剤と組み合わさることが必要である。

次に、耐アルカリ性の低い材料へ密着性の良いめっきを行うためには、めっき浴のpHはできるだけ中性に近いことが望ましい。また、一般に還元剤の還元力は適当なpH域でのみ發揮できる。従って、めっき皮膜の密着性を良好にできしかも還元剤の還元力が十分に発揮できるpH域を見出すことが肝要である。

そこで、本発明者らは、これらの従来技術の錯化剤のかかえるCu-錯イオン安定性の問題が、根本的に錯化剤の種類にあり、さらにpHが不適当であると考え観察検討を進めた結果、pHを4~10とすれば、安定に銅が析出することを見出し、本発明を成すに至った。

そして、この錯化剤としてポリエチレンイミンを用いて無電解銅めっき浴を構成することにより、

る。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、耐アルカリ性の低い材料でも密着性に優れた皮膜を形成することができる無電解銅めっき浴を提供することにある。

本発明者らは、上述の従来技術の問題に關し、以下のことに着眼した。すなわち、先ず、前記従来技術の欠点の主要因である錯化剤に着目し、この問題点を克服する手段として、前記従来技術の中性域で過度に安定または不安定な銅-錯イオン安定性を示す錯化剤の代わりに、適度のCu-錯イオン安定性を持つ錯化剤を用いる無電解銅めっき浴に着目した。

すなわち、例えば錯化剤としてEDTA等のアミノカルボン酸を用いると、中性域で銅-錯イオンがあまりにも安定すぎるため、還元剤が有効に働きかず、銅を析出することができない。一方、他の従来技術ではほとんど用いられている錯化剤では、中性域で銅-錯イオンがあまりにも不安定すぎてめっき中途で浴が分解したり、極端な場合には、

安定性に優れるとともに、耐アルカリ性の低い材料でも密着性に優れた皮膜を形成することができる無電解銅めっき浴を実現するに至った。

〔第1発明の説明〕

第1発明の構成

本第1発明の無電解銅めっき浴は、銅-錯イオンを供給する銅化合物と還元剤と銅イオンの錯形成剤とからなる無電解銅めっき浴において、銅イオンの錯形成剤としてのポリエチレンイミンからなり、pHが4以上10以下である。

第1発明の作用および効果

本第1発明の無電解銅めっき浴は、耐アルカリ性の低い材料でも密着性に優れた銅皮膜を形成することができる。

本第1発明の無電解銅めっき浴が上述の如き効果を發揮するメカニズムについては未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

すなわち、本第1発明の無電解銅めっき浴は、錯形成剤としてポリエチレンイミンを用いた。該めっき浴は、反応に従って酸性化するが、錯形成

剤として含まれているポリエチレンイミンを銅イオンの錯形成剤としてのみならず、酸酸性化に対して pH 4 ~ pH 10 の適正な pH 域に抑制する緩衝剤として働くことにより、還元剤の作用を十分に発揮させることができると考えられる。すなわち、ポリエチレンイミンは、中性点近傍の pH 域で Cu²⁺ と安定な Cu-錯イオンを形成し、しかも pH 4 ~ pH 10 の適正な pH 域に保つことができるため、還元剤の還元作用を十分に発揮させることができると考えられるため、中性点近傍の pH 域で安定的に Cu イオンを析出できるためと考えられる。従って、耐アルカリ性の低い材料へめっきを行う場合、材料の腐食および化学的変質を受ける前に Cu 皮膜を被覆でき、密着性を確保できるものと考えられる。

従って、耐アルカリ性の低い材料でも密着性に優れた銅皮膜を形成することが可能になるものと思われる。

とができるので、より好ましい。

次に、ポリエチレンイミンは、銅イオンの錯形成剤であり、アミノ窒素基を含むアルカリ性の水溶性高分子重合体からなる。該ポリエチレンイミンは、金属イオンをキレート化する能力に優れている。また、通常の低分子アミンと同様に種々の化学反応性を有しているため、各種の化学的変性が可能であり、機能性誘導体に導くことができ、例えばカルボキシル基を導入したもののようにこれら誘導体を用いることができる。

該ポリエチレンイミンの分子量は、数 100 ~ 数 10 万のものを用いる。この中でも、該分子量が 70000 以下である場合、粘度が小さく、水への溶解速度が大きいために好ましい。なお、該分子量が 70000 を越えると、めっき皮膜の光沢が低下する。

これらポリエチレンイミンの必要濃度は、分子量にもよるが、Cu²⁺-錯イオンのモル数の 4 倍以下が良い。該濃度が 4 を超える場合はめっき浴は著しく安定となり、めっき速度が低下するか、

〔第 2 発明の説明〕

以下に、第 2 発明として、本第 1 発明をより具体化した発明を説明する。

本第 2 発明において、銅化合物は、めっき皮膜を形成するための主剤としての銅イオン供給物質であり、Cu²⁺-錯イオンを供給する物質である。具体的には、硫酸銅 (CuSO₄、CuSO₄ · 5H₂O) や、塩化第 2 銅 (CuCl₂、CuCl₂ · 2H₂O) 、硫酸銅 (CuNO₃、CuNO₃ · 3H₂O) 、水酸化銅 (Cu(OH)₂) 等の 2 価の Cu (II) 化合物を使用することができる。この中でも、該物質として硫酸銅 (CuSO₄) である場合は、腐食性のハロゲンイオンである塩素イオンを含まないので好ましい。

銅化合物の銅イオン濃度は、0.02 ~ 0.4 モル程度が好ましい。0.02 モル未満では、めっき速度が遅く、また 0.4 モルを超えるとめっき浴が不安定になり好ましくない。なお、該イオン濃度が 0.04 ~ 0.12 モルである場合には、めっき速度を速く、かつ、めっき浴をより安定に保つこ

または全くめっきが進行しなくなるので好ましくない。

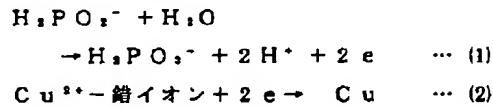
次に、還元剤は、浴中の金属イオンを触媒活性な材料表面に析出させるものであり、具体的には、次亜リン酸や、次亜リン酸ナトリウムなどの次亜リン酸系還元剤、NaBH₄、ジメチルアミンボラン (DMAB) 等の硼素系還元剤、ヒドラジン、メチルヒドラジン等のヒドラジン系還元剤、アスコルビン酸、ホルムアルデヒト (HCHO) などの還元剤を用いることができる。なお、ホルマリン等のアルデヒト類を除く非アルデヒド型還元剤を用いることが望ましい。これは、アルデヒド類が一般に揮発性であり、特有の刺激臭を有しているところから、作業環境上好ましくないのに対し、これら非アルデヒド型還元剤は無臭 ~ 臭気が小さく作業環境上、より好ましいためである。また、中性点近傍の pH 域では、非アルデヒド型還元剤の還元力はアルデヒド型の還元力より強く、めっき速度を大きくすることができるためである。

該還元剤は、その中でもアスコルビン酸、ヒド

ラジン類である場合、析出鋼皮膜内にCu以外の元素を共析することができないので好ましい。ヒドラジンの場合は、ヒドラジン(N₂H₄)単体のほか、抱水ヒドラジン(N₂H₄·H₂O)、塩酸ヒドラジン(N₂H₄·2HCl)、硫酸ヒドラジン(N₂H₄·H₂SO₄)を用いることができる。また、メチルヒドラジン、フェニルヒドラジン等のヒドラジンモノ置換体およびこれらの塩を使用することができる。

該還元剤のめっき浴中の必要濃度は、金属イオンの還元化学当量に近いものであることが好ましい。なお、該還元剤の濃度が1/10~4である場合は、所望の材料表面上に選択的にめっきを施すことができ、また浴の安定性に優れるため好ましい。

例えば、還元剤を次亜リン酸とした場合、該次亜リン酸の酸化反応とCuの析出反応は、



また、浴のpHは、4~10である。これは、pHが4未満の場合はAl₂やZr系の耐アルカリ性の低い材料が腐食され易くなり、密着力のあるめっき皮膜を形成することが困難となる。

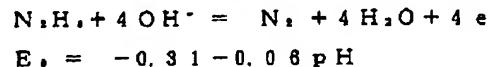
該pHの調整は、ポリエチレンイミンがpH4~10の範囲で緩衝作用を示すため、該ポリエチレンイミンの濃度や混合量を変えることによりできるが、さらに、このpHの調整をHCl、H₂SO₄、HNO₃、CH₃COOH等の酸と、NaOH、KOH等のアルカリを用いて行ってもよい。なお、アンモニア(NH₃)や有機酸を用いてこのpHの調整をする場合には、NH₃や有機酸が錯化剤として働き、錯安定性を変化させ、めっき速度が変化することがある。さらに、酢酸や酢酸ナトリウムのような有機酸、有機酸塩をpH緩衝剤として適量加えてもよい。

本第2発明の無電解銅めっき浴は、前記Cu²⁺-錯イオン供給のためのCu化合物と、還元剤、およびポリエチレンイミンの3種類の物質を必須要素として構成してなる。さらに、めっき速度を

であるため、Cu²⁺-錯イオン1モルに対して次亜リン酸1モル程度であることが好ましい。なお、次亜リン酸濃度は、Cu²⁺-錯イオン濃度の還元化学当量、換算すればCu²⁺-錯イオン濃度の1/5未満ではめっき速度が低下して好ましくなく、またCu²⁺-錯イオン濃度の4倍を超えるとめっき浴が不安定になり好ましくない。

次いで、還元剤をヒドラジンとした場合について、代表としてヒドラジンにより説明すると、

ヒドラジンの酸化反応は、



で示されるように、1モルにつき4電子を放出できる。従って、ヒドラジンのめっき浴中の必要濃度は、還元の化学当量であるCu²⁺-錯イオンの1/2近くが好ましい。なお、該ヒドラジン濃度は、Cu²⁺-錯イオン濃度の1/10未満ではめっき速度が低下して好ましくなく、またCu²⁺-錯イオン濃度の2倍を超えるとめっき浴が不安定になり好ましくない。

増加させるために、主錯化剤のポリエチレンイミンの他に、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、クアドール等のアルカノールアミン、マロン酸、イミダゾール、エチレンジアミン、グリシン、アンモニアや(NH₃)₂SO₄等のアンモニウム塩等の錯化剤を適量加えてもよい。この中でも、特にエチレンジアミン等のポリアミンの一種以上を含むことがめっき速度向上のために好ましい。このポリアミンとしては、エチレンジアミンの他に、ジエチレントリアミン、トリアミノトリエチルアミン、テトラエチレンベンタミン、ベンタエチレンヘキサミンおよびこれらの誘導体、例えばN-エチルエチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン等であり、1分子当たり少なくとも2個以上の窒素原子を持つものが使用できる。

さらに、従来の無電解Cuめっき浴で用いられているような界面活性剤(ポリエチレングリコール、アルキルアミン系非イオン界面活性剤、ラウリル硫酸ナトリウム等)や含窒素環状化合物(α',β'-ビピルジル、1,10フェナントロリン、キ

ノリン) 等の微量添加が、めっき不良の低減およびめっき膜の機械的性質向上のために好ましい。

めっき浴の温度は、できるだけ高く、70°C以上で行うのがめっき速度向上の点から好ましい。

本第2発明により、無電解めっき浴をpH4~10の弱酸性~弱アルカリ性とすることができるので、Al、Zn系材料や耐アルカリ性の低い樹脂材料へ密着性の良い銅めっき皮膜を形成することができる。

また、該めっき浴を還元剤として硼素系および次亜リン酸系以外のものを用いて処理した場合、皮膜中にBやPの共析がないので、柔軟性のある低抵抗率のCu皮膜を得ることができる。

また、本めっき浴は、非アルデヒド型還元剤を用いることができるので、従来のホルマリンを含むアルカリ浴の有していた問題である臭気がほとんど無く、pHは中性点近傍のpH域であるため、誤って人体に触れた場合でも毒性が低く安全である。

また、本めっき浴は、還元剤としてEDTAの

ような高価な物質を用いる必要がないので、低コストで中性点近傍のpH域での無電解銅めっきを行うことができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

硫酸銅 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 0.04Mと、ポリエレンイミン (分子量1200、濃度10g/l: 日本触媒化学工業製、商品名「エボミン」)、および第1表に示す還元剤を混合し、pHが4~10、浴温が90°Cの本実施例にかかる無電解銅めっき浴を用意した (試料番号1~12)。なお、 Cu^{2+} -ポリエレンイミン錯化必要量は、何れの分子量でも約5g/l ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ の0.04Mに対して) であり、本実施例においてはポリエレンイミンの濃度は銅錯イオンの2倍に相当する。

次に、このめっき浴の性能評価試験を行った。先ず、大きさ30×20mm、厚さ0.3mmの鋼板を

被試験材料として用意した。

次いで、この被試験材料を前記めっき浴中に浸漬し、第1表に示す処理条件にてめっき処理を施した。所定時間経過後、めっき浴より被試験材料を取り出したところ、本被試験材料は何れも基板上に均一で平滑なCuめっき皮膜が形成されていた。また、このめっき皮膜をX線回折試験により物質の同定をしたところ、 Cu_2O 等のCu以外の回折線は観測されず、純粹なCu皮膜であることが確認された。なお、試料番号6ではめっき処理の際にアルデヒド臭が発生したが、それ以外の場合は特に異臭の発生はなく、作業環境上優れている。

なお、比較のために、前記試料番号1~12において錯化剤としてポリエレンイミンの代わりにEDTA 0.08Mを使用したほかは、本実施例1と同様にして比較用めっき液を作製し (試料番号C1~C12)、同様に被試験材料にめっき処理を施し、該被試験材料の性能評価試験を行った。その結果、この比較用めっき浴では、何れもめっき

第1表

試料番号	めっき浴			めっき速度 ($\mu m hr$)	
	還元剤	pH	濃度(M)		
1	次亜リン酸ナトリウム	0.08	4	0.4	
2	水素化硼素ナトリウム	0.02	9	0.2	
3	ヒドラジン	0.08	4	0.3	
4	ヒドラジン	0.08	7	1.1	
5	ヒドラジン	0.04	10	1.2	
6	ホルムアルデヒド	0.08	9	0.4	
7	アスコルビン酸	0.08	4	2.0	
8	アスコルビン酸	0.08	7	0.6	
9	アスコルビン酸	0.08	9	0.2	
10	ジチルアミンボラン	0.08	4	0.3	
11	ジチルアミンボラン	0.027	7	1.9	
12	ジチルアミンボラン	0.027	9	0.9	

き速度が $0.1 \mu\text{m}/\text{hr}$ 以下と著しく遅く、ほとんどめっきは生成しなかった。

実施例 2

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が 0.04M と、実施例 1 と同様のポリエチレンイミン（分子量と濃度は第 2 表に示す）、および還元剤として 0.04M の N_2H_4 を混合し、 pH が 9、浴温が 95°C の本実施例にかかる無電解銅めっき浴を用意した（試料番号 13～15）。

次に、このめっき浴の性能評価試験を、前記実施例 1 と同様にしてめっき時間 15 分で行ったところ、本被試験材料は何れも基板上に均一で平滑な Cuめっき皮膜が形成されていた。また、このめっき皮膜を X 線回折試験により物質の同定をしたところ、 Cu_2O 等の Cu 以外の回折線は観測されず、純粋な Cu 皮膜であることが確認された。

以上より明らかの如く、本実施例の無電解銅めっき浴では、分子量が $250 \sim 70000$ と広範囲の分子量のポリエチレンイミンを用いても良質

な銅めっき皮膜を形成することができるが分る。従って、ポリエチレンイミンは、必ずしも分子量が高かった高分散のポリエチレンイミンを用いなくても良好な無電解銅めっきを行うことができるので、大変経済的である。

第 2 表

試料番号	ポリエチレンイミン		めっき速度 ($\mu\text{m}/\text{hr}$)
	分子量	濃度 (g/l)	
本実施例	13	250	1.7
	14	70000	1.2
	15	1200	0.6

実施例 3

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が 0.04M と、実施例 1 と同様のポリエチレンイミン（分子量： 1200 、濃度： 1.0g/l ）、および還元剤として 0.08M の $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ を混合し、さらに、第 3 表に示した錯化剤を添加して、 pH が 9、浴温が 9

5°C の本実施例にかかる無電解銅めっき浴を用意した（試料番号 16～24）。

次に、このめっき浴の性能評価試験を、前記実施例 1 と同様にめっき時間 15 分で行ったところ、本被試験材料は何れも基板上に均一で平滑な Cuめっき皮膜が形成されていた。また、このめっき皮膜を X 線回折試験により物質の同定をしたところ、 Cu_2O 等の Cu 以外の回折線は観測されず、純粋な Cu 皮膜であることが確認された。

第 3 表より明らかのごとく、主錯化剤としてポリエチレンイミンに、さらに他の錯化剤を添加することにより、めっき速度を向上させていることが分る。

以下年白

第 3 表

試料番号	添加錯化剤		めっき速度 ($\mu\text{m}/\text{hr}$)
	種類	濃度 (M)	
本実施例	16	なし	1.2
	17	モノエチルアミン	2.1
	18	クアドール	2.8
	19	トリエチルアミン	2.3
	20	NH_3	3.0
	21	エチレンジアミン	2.8
	22	イミダゾール	2.0
	23	マロン酸	2.7
	24	グリシン	2.2

実施例 4

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 0.12モル と $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ を 0.04モル 、および 30g/l のポリエチレンイミン（分子量 1200 ）、およびクアドール 0.06モル とを混合し、 pH が 9、浴温が 9 0°C の本実施例にかかる無電解銅めっき浴を用意

した（試料番号25）。

次に、このめっき浴の性能評価試験を行った。先ず、大きさ 50×50 mm、厚さ1mmの純Al製の板（A1100）を用意し、 2×2 mm \square のめっき面を形成し、それ以外はマスキング樹脂で被覆して被試験材料とした。

次いで、この被試験材料をNi-P無電解めっきを $0.5 \mu\text{m}$ 形成した後、前記めっき浴中に浸漬してめっきを1時間施した。次いで、得られためっき面にはんだ食われ防止のためにNi-Pめっきを薄く施した後、SnめっきCu線を介してはんだ付けを行い、ピーリングテスターによって密着強度を測定した。その結果、7kg/2mm \square 以上の値が得られ、破壊箇所ははんだ部であった。

比較のために、還元剤としてホルムアルデヒドを0.08モル、錯化剤としてEDTAを0.08モル、Cu²⁺-イオン供給化合物としてCuSO₄・5H₂Oを0.04モルを用いて比較用のアルカリ性無電解銅めっき浴（pH12.6、浴温60°C）を用意した（試料番号C13）。次いで、前記と

次に、このめっき浴の性能評価試験を行った。先ず、ガラスエポキシ基板を常法にて化学エッチングをした後、市販のPd-Snコロイド触媒（シップレー、ファーイースト社製）を吸着させ、さらに上記ガラスエポキシ基板を常法で活性化処理することにより、被試験材料を用意した。

次いで、この被試験材料を前記めっき浴中に30分間浸漬してめっき処理を施した。被試験材料をめっき浴より取り出したところ、本被試験材料は何れも基板上に均一で平滑なCuめっき皮膜が形成されていた。また、このめっき皮膜をX線回折試験により物質の同定をしたところ、Cu₂O等のCu以外の回折線は観測されず、純粋なCu皮膜であることが確認された。

なお、比較のために、錯化剤として第7表および第8表に示すものを用いたほかは、本実施例5と同様にして比較用めっき液を作成し（試料番号C15～C23）、同様に被試験材料にめっき処理を施し、該被試験材料の性能評価試験を行った。その結果、試料番号C15～C16では、EDT

同様に性能評価試験を試みたが、薄いNi膜のビンホールを通じてAlが激しく腐食され、めっき皮膜のふくれや欠陥が生じ、密着力はほとんどなく、密着強度試験に供することができなかった。

さらに、CuSO₄・5H₂Oが10g/lとポリエチレンイミン（分子量：40000、濃度：15g/l）とホルマリン15g/lとからなるアルカリ性無電解銅めっき浴（pH12.6、浴温60°C）でめっきを行った結果、密着性のよいめっきは得られなかった（試料番号C14）。

以上より明らかのことく、本実施例にかかるめっき浴では、耐アルカリ性の低い金属材料でも密着性のよい銅めっき皮膜を容易に形成できることが分る。

実施例5

銅化合物としてCuSO₄・5H₂Oと錯化剤および還元剤を第5表および第6表に示す条件で混合し、浴温が85°Cの本実施例にかかる無電解銅めっき浴を用意した（試料番号26～35）。

A-Cu²⁺錯体が安定しすぎて、ほとんどめっきが進行しなかった。また、試料番号C17～C21では、めっき浴が著しく不安定で、建浴直後に室温で急激に分解し、Cu₂Oを主成分とする沈殿が大量に生成し、めっきを行うことができなかった。また、pHが本発明の範囲外である比較用めっき浴では、C22ではめっき浴が不安定となり液のあちこちでCuの析出が起り、C23ではほとんどめっきされなかった。

第5表～第8表より明らかのことく、本実施例にかかるめっき浴では、耐アルカリ性の低い有機材料でも中性域で密着性のよい銅めっき皮膜を容易に形成できることが分る。また、本実施例においては、銅錯イオンの濃度が0.02～0.4モルであることが、ポリエチレンイミンの濃度がCu²⁺錯イオンの4倍以下であることが、還元剤の濃度がCu²⁺錯イオンの1/10～4倍の範囲であることが好ましいことが分る。

第5表

試料番号	めっき浴組成			
	錯化剤		銅化合物濃度(M)	
	種類	分子量		
本実施例	26	ポリエチレンイミン	1200	60g/l 0.12
	27	ポリエチレンイミン イミダゾール	1200	60g/l 0.3M 0.12
	28	ポリエチレンイミン	250	15g/l 0.04
	29	ポリエチレンイミン モノエタノールアミン	250	15g/l 0.16M 0.04
	30	ポリエチレンイミン トリエタノールアミン	1200	15g/l 1.0M 0.04
	31	ポリエチレンイミン	1200	90g/l 0.12
	32	ポリエチレンイミン	1200	60g/l 0.12
	33	ポリエチレンイミン	1200	60g/l 0.12
	34	ポリエチレンイミン	1200	7.5g/l 0.015
	35	ポリエチレンイミン	1200	110g/l 0.44

第6表

試料番号	めっき浴組成			
	還元剤		pH	
	種類	濃度(M)		
本実施例	26	アスコルビン酸	0.24	4 2.4
	27	アスコルビン酸	0.24	4 7.2
	28	ジメチルアミンボラン	0.07	8 1.3
	29	ジメチルアミンボラン	0.07	8 4.8
	30	ジメチルアミンボラン	0.07	9 2.0
	31	アスコルビン酸	0.24	4 0.5
	32	ヒドラジン	0.01	9 0.2
	33	ヒドラジン	0.30	9 5.0
	34	ヒドラジン	0.08	9 0.2
	35	ヒドラジン	0.10	9 5.0

第7表

試料番号	めっき浴組成			
	錯化剤		銅化合物濃度(M)	
	種類	分子量		
比較例	C15	EDTA	—	0.24M 0.12
	C16	EDTA	—	0.24M 0.04
	C17	モノエタノールアミン	—	0.16M 0.04
	C18	トリエタノールアミン	—	0.16M 0.04
	C19	イミダゾール	—	0.30M 0.04
	C20	リンゴ酸	—	0.08M 0.04
	C21	ローチュル塩	—	0.08M 0.04
	C22	ポリエチレンイミン	1200	60g/l 0.12
	C23	ポリエチレンイミン	1200	60g/l 0.12

第8表

試料番号	めっき浴組成			
	還元剤		pH	
	種類	濃度(M)		
比較例	C15	アスコルビン酸	0.24	4 <0.1
	C16	ジメチルアミンボラン	0.07	8 <0.1
	C17	ジメチルアミンボラン	0.07	8 分解
	C18	ジメチルアミンボラン	0.07	8 分解
	C19	アスコルビン酸	0.08	4 分解
	C20	アスコルビン酸	0.08	4 分解
	C21	アスコルビン酸	0.08	4 分解
	C22	アスコルビン酸	0.24	3 2.0
	C23	アスコルビン酸	0.24	11 <0.1